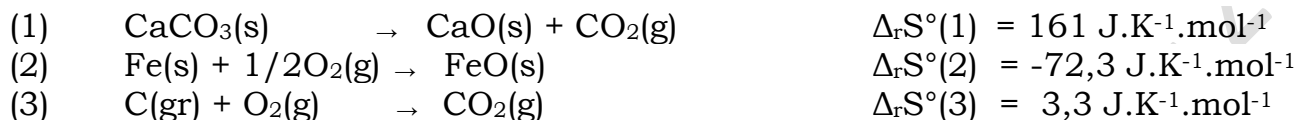


Filière SMP/SMC – S1 Thermochimie  
Série 3

**Exercice 1**

On donne les valeurs de l'entropie standard de réaction à 298 K pour les systèmes suivants:

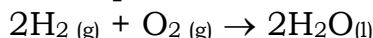


En se basant sur la signification de l'entropie, commenter les valeurs de  $\Delta_r S^\circ$  de ces trois réaction.

**Exercice 2**

En utilisant les données ci-dessous, calculer:

- 1- l'entropie absolue molaire standard de l'eau à 298K
- 2- l'entropie standard de formation de l'eau à 298K
- 3- la variation d'entropie standard à 298 K accompagnant la réaction



a- En utilisant les entropies molaires standard de formation  $\Delta_f S^\circ_{298}$

b- En utilisant les entropies molaires standard absolues  $S^\circ_{298}$

- 4- On fait réagir 0,25 mole de dioxygène, 0,25 mole de dihydrogène, calculer la variation de l'entropie standard de ce système réactionnel à 298K et sous 1 bar.

Données

Entropies absolues standard en  $\text{J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ :

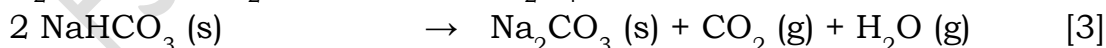
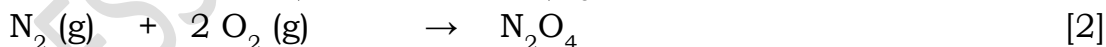
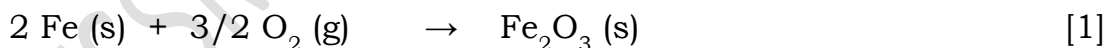
$$S^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = 130,6 ; S^\circ_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 205 ; S^\circ_{273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 42,9$$

Chaleur latent de fusion à 273K :  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ_{273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Capacité calorifique molaire en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  :  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 47 + 30.10^{-3} T$

**Exercice 3**

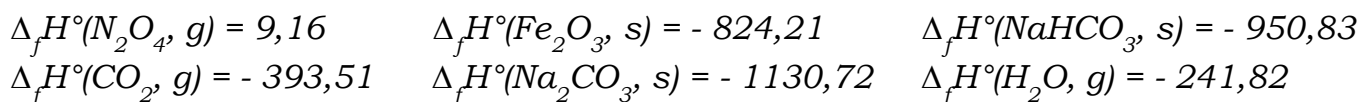
- 1- Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction pour les réactions suivantes à 25°C :



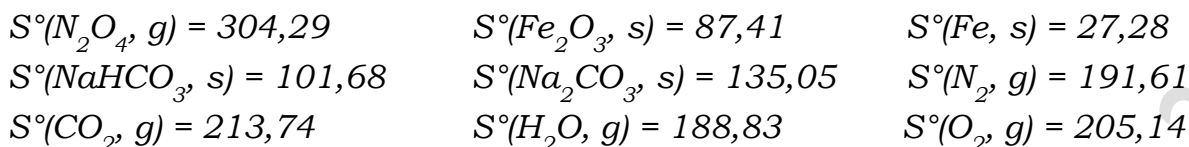
- 2- Commenter le signe des valeurs trouvées.
- 3- Discuter la spontanéité de ces réactions à 25°C et sous 1 bar.
- 4- En admettant que  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction [3] sont indépendantes de la température, discuter la spontanéité de cette réaction en fonction de la température.

### Données :

Enthalpies de formation standard à 25°C (en kJ.mol<sup>-1</sup>) :



Entropies absolues standard à 25°C (en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)



### **Exercice 4**

Dans un réacteur à volume variable, on réalise l'équilibre suivant:



- 1- Dans les conditions standards et à 25°C, la réaction considérée est-elle:
  - a- exothermique ou endothermique?
  - b- spontanée?
- 2- a- Exprimer le coefficient de dissociation  $\alpha$  en fonction de la constante d'équilibre  $K_P$  et de la pression totale.  
b- Calculer la valeur de  $\alpha$  dans les conditions standards et à 25°C.
- 3- Donner l'expression de la température T en fonction de  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $K_P$ .
- 4- Lorsque  $\text{COCl}_2$  se trouve dissocié à 90%, déterminer la valeur de :
  - a- la température dans les conditions standards;
  - b- la pression totale à 25°C.

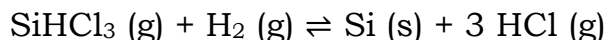
### Données:

$\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont supposées indépendantes de la température;  
 $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Espèce chimique	$\text{COCl}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ_{298K} (\text{kJ.mol}^{-1})$	-219,5	-110,5	0
$S^\circ_{298K} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	283,7	197,6	223,0

### **Exercice 5**

Le silicium Si, utilisé dans la fabrication industrielle des composants électroniques, est obtenu par réduction à haute température du trichlorosilane  $\text{SiHCl}_3$  par le dihydrogène, suivant l'équilibre :



- 1- Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction à 298 K et commenter leurs signes.
- 2- a- En admettant que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction sont indépendantes de la température, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de T.  
b- Calculer sa valeur à T = 1200 K.

- c- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre  $K_p$  à 1200 K.
- 3- On part d'un mélange stœchiométrique des réactifs porté à 1200K,
  - a- Etablir l'expression de la pression partielle de HCl, à l'équilibre en fonction de la pression totale  $P_T$  et de la pression partielle du dihydrogène  $P_{H_2}$ .
  - b- En déduire l'expression de  $K_p$  en fonction de  $P_T$  et  $P_{H_2}$ .
  - c- Calculer la valeur de  $P_T$  si  $P_{H_2}$  du dihydrogène à l'équilibre est de 0,43 bar.
  - d- Calculer la valeur du taux de transformation  $\alpha$  de trichlorosilane  $SiHCl_3$ .
  - e- Calculer la valeur de la pression partielle de HCl.
- 4- Préciser, en justifiant, l'effet sur la formation du silicium de :
  - a- l'augmentation de la température à  $P_T$  constante.
  - b- l'augmentation de  $P_T$  à T constante.
  - d- l'ajout de l'argon (gaz inerte) à  $P_T$  et T constantes.

Données:

Espèces chimiques	$SiHCl_3 (g)$	$HCl (g)$	$Si (s)$	$H_2 (g)$
$\Delta_f H^\circ_{298} (kJ.mol^{-1})$	- 489,7	- 92,3	0	0
$S^\circ_{298} (J.K^{-1}.mol^{-1})$	310	187	21	131

### Exercice 6

Dans un réacteur de 2 litres, préalablement vide, on introduit une quantité d'iodure d'ammonium  $NH_4I$  solide. Il s'établit l'équilibre suivant :



- 1- Calculer et commenter la valeur de la variance du système à l'équilibre.  $V = 1$
- 2- Exprimer  $K_p$  en fonction de la pression totale  $P_T$  à l'équilibre.
- 3- Calculer à l'équilibre et à la température  $T_1 = 603$  K :
  - a- la valeur de la constante d'équilibre  $K_{p1}$ ,
  - b- la valeur de  $P_T$ ,
  - c- l'avancement de la réaction,
  - d- la densité du mélange gazeux.
- 4- A la température  $T_2 = 800$  K, la pression totale à l'équilibre est de 3,12 bar,
  - a- calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K_{p2}$ ,
  - b- en déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^\circ$  supposée constante dans l'intervalle de température considéré,
  - c- Que se passerait-il si l'on impose au système une pression totale supérieure à 3,12 bar ?
- 5- Dans le cas où on introduit dans le réacteur initialement vide,  $10^{-2}$  mol de HI gaz et  $10^{-2}$  mol de  $NH_3$  gaz, aura-t-on la formation de  $NH_4I$  solide à 800 K ?

Données :

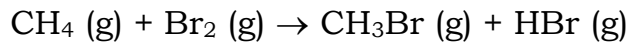
- Enthalpie libre standard de la réaction à 603 K:  $\Delta_r G^\circ_{603} = - 2,67 kJ.mol^{-1}$

- Constante des gaz parfaits :  $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.K^{-1}$  ;  $R = 8,31 \text{ J. mol}^{-1}.K^{-1}$
- Masses molaires ( $\text{g. mol}^{-1}$ ) :  $H : 1$  ;  $N : 14$  ;  $I : 127$  ;  $\text{air} : 29$

## Exercices supplémentaires

### Exercice I

Le bromométhane est utilisé comme pesticide. L'équation-bilan de sa réaction de synthèse est :



1- Calculer et commenter le signe de :

- a- l'enthalpie standard de réaction à 298K,
- b- l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.

2- Déduire :

- a- l'entropie absolue standard du dibrome à l'état gazeux à 298 K,
- b- les entropies absolues standard du dibrome à l'état liquide à 298 K et à 273 K.

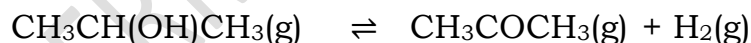
Données: à 298 K

Capacité calorifique ( $\text{J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$ ) :  $\text{Br}_2 (\text{liq}) : 75,7$

	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{Br}_2 (\text{g})$	$\text{CH}_3\text{Br} (\text{g})$	$\text{HBr} (\text{g})$	$\text{Br}_2 (\text{liq})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-74,8	30,9	-37,5	-36,4	0
$S^\circ (\text{J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1})$	186,2	-	245,9	198,6	
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-50,75	3,13	-28,02	-53,44	0

### Exercice II

La propanone est obtenue par déshydrogénation du propan-2-ol sur un catalyseur à base de cuivre selon l'équation bilan :



Les valeurs des constantes d'équilibre  $K(T)$  suivantes ont été déterminées :

T(en Kelvin)	416,7	455,7	491,6
K(T)	0,124	0,525	1,57

1- Déterminer les grandeurs  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  pour cette réaction.

2- En déduire  $K(440 \text{ K})$ .

3- On mélange à 440 K, 1 mole de propanone, 1 mole de dihydrogène et 1 mole de Propan-2-ol sous la pression constante de 3 bar.

Dans quel sens la réaction évolue-t-elle ?

Données: Constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$